

0-734598

На правах рукописи



Кузнецов Роман Михайлович

**НОВЫЕ ЛИНЕЙНЫЕ И МАКРОЦИКЛИЧЕСКИЕ ОЛИГОМЕРЫ
С НЕСКОЛЬКИМИ 1,5-ДИАЗА-3,7-ДИФОСФАЦИКЛООКТАЛОВЫМИ
ФРАГМЕНТАМИ: СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА**

02.00.08 - химия элементоорганических соединений

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

КАЗАНЬ - 2003

Работа выполнена в лаборатории металлорганического синтеза Института органической и физической химии им. А. Е. Арбузова Казанского научного центра Российской Академии Наук

Научные руководители:

член-корреспондент РАН.
доктор химических наук, профессор
О.Г. Симяшин

кандидат химических наук
А.А. Карасик

Официальные оппоненты:

доктор химических наук, профессор
В.Л. Альфонсов

кандидат химических наук
И.И. Стойкое

Ведущая организация:

Казанский государственный технологи-
ческий университет им. С. М. Кирова

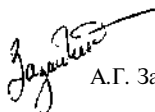
защита диссертации состоится « 6 » июня 2003 года в 10⁰⁰ часов на заседании диссертационного Совета К 212.081.04 по химическим наукам при Казанском государственном университете по адресу: 420008, г. Казань, ул. Кремлевская, 18, НИХИ им. А.М. Бутлерова, Бутлеровская аудитория.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке им. Н.И. Лобачевского КГУ.

Отзывы на автореферат просим присылать по адресу: 420008, г. Казань, ул. Кремлевская, 18, Казанский государственный университет. Научная часть.

Автореферат разослан « 6 » мая 2003 года.

Ученый секретарь диссертационного Совета
К 212.081.04 кандидат химических наук



А.Г. Зазыбин

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ.

Актуальность проблемы. Аминометилфосфины и их производные вызывают теоретический и практический интерес как основа для топологически новых структур, новых каталитических систем, биологически активных соединений, аналитических реагентов и фотосенсибилизаторов.

Конденсация α -оксиалкилфосфинов с различными аминами являются удобным методом синтеза аминометильных производных фосфора, обеспечивающим большое разнообразие получаемых структур. В зависимости от строения и стехиометрии исходных реагентов, эти реакции могут приводить как к ациклическим продуктам, так и циклическим аминометилфосфинам различного размера, а также бициклическим и каркасным структурам. До настоящего времени практически не исследовалась конденсация фосфинов, формальдегида и аминов с участием бифункциональных реагентов, т. е. содержащих либо две фосфиновые, либо две аминогруппы. Эти исследования относились только к реагентам, в которых взаимное расположение реакционных центров было благоприятно для образования циклов среднего размера, а дифосфины и диамины с пространственно разделенными группами, для которых образование таких циклов невозможно, не изучались в данных реакциях.

Можно было ожидать, что введение в реакцию таких бифункциональных реагентов в зависимости от условий реакции приведет к олигомерным либо полимерным продуктам с определенным типом регулярно повторяющегося аминометилфосфинового звена, а возможно и к макроциклическим олигомерам.

Известно, что сейчас полимерные и макроциклические фосфины активно изучаются, так как ожидается, что они могут выступать стабилизаторами необычных металл-органических частиц, селективно связывать различные ионы, а их металл комплексы - проявлять необычную каталитическую активность. Число известных макроциклических и, тем более, каркасных фосфинов невелико, описан лишь один представитель макро-бициклических аминометилфосфинов. В то же время соединения, содержащие несколько циклических аминометилфосфиновых фрагментов, представляют интерес как полидентатные лиганды, и, следовательно, как возможная основа каталитических систем, сорбентов и экстрагентов. Они представляют собой топологически новый тип каркасных структур, свойства которых могут заметно отличаться от свойств моноциклических аминометилфосфинов и оказаться практически ценными. В связи с этим поиск методов синтеза, изучение пространственного строения и химических свойств ациклических и макроциклических олигомеров, содержащих несколько аминометилфосфиновых фрагментов, на базе реакции конденсации оксиметилфосфинов и аминов с участием бифункциональных реагентов является актуальной задачей.

Целью работы является синтез, исследование пространственного строения и реакционной способности новых линейных и макроциклических соединений с несколькими 1,5-диаза-3,7-дифосфациклооктановыми фрагментами, на базе бифункциональных реагентов (диаминов или дифосфинов) с пространственно разделенными реакционными центрами.

Научная новизна работы и положения, выносимые на защиту.

Взаимодействие бис[ди(гидроксиметил)]-п-ксилилендифосфина с первичными аминами либо бис(оксиметил)оргаиллфосфинов с первичными ароматическими ди-аминами приводит к образованию смесей олигомеров, в которых повторяющиеся 1,5-диаза-3,7-дифосфациклооктановые звенья связаны между собой через атомы фосфора или азота соответственно.

Реакция бис(оксиметил)органилфосфинов с диаминами, содержащими два *n*-аминофениленовых фрагмента, связанных одноатомным мостиком, приводит к преимущественному образованию макроциклических димерных да- и тетрафосфинов.

Селективное образование макроциклов предопределяется геометрическим соответствием бифинометил)фосфинового и ди-(л-фенилено)метанового (либо гетероаналогичного) фрагментов и относительной термодинамической стабильностью макроциклических продуктов, т. е. условиями, необходимым для термодинамической молекулярной самосборки. На этом принципе разработан общий метод синтеза нового класса каркасных азотсодержащих макроциклических тетрафосфинов - 1,1',5,5'-бис(арилено)-ди(1,5-диаза-3,7-дифосфациклооктанов).

В кристаллическом состоянии и в растворах 1,1',5,5'-бис(арилено)-ди(1,5-диаза-3,7-дифосфациклооктаны) представляют собой центросимметричные макроциклы с большой внутренней призматической полостью, боковая поверхность которой образована двумя гетероциклическими и четырьмя фениленовыми фрагментами. Свободный объем полости $\sim 16 \text{ \AA}^3$. НЭП атомов фосфора направлены внутрь полости макроцикла.

В кристаллической фазе две сольватные молекулы ДМФА частично погружены металлическими группами в макроциклическую полость с обеих ее сторон. Вероятно, в зависимости от заместителя при атоме фосфора реализуются два типа надмолекулярной кристаллической структуры (слоевая или цилиндрическая).

Аминометилфосфины, атомы фосфора которых включены в каркасную макроциклическую структуру, сохраняют реакционную способность, типичную для третичных фосфитов. В то же время, комплексообразующие свойства 1,5-диаза-3,7-дифосфациклооктановых фрагментов, встроенных в жесткий каркас, существенно отличаются от свойств моноциклических диазидифосфациклооктанов. С производными меди (I) макроциклические тетрафосфины образуют не хелатные тетраэдрические комплексы, а комплексы с плоскотригональной координацией иона металла, выступая при этом как моно- или бидентатные мостиковые лиганды.

Практическая значимость работы заключается в разработке удобного («one-pot») и эффективного общего метода синтеза нового класса макрогетероциклических фосфинов, имеющих каркасную структуру, которые могут послужить основой для получения новых катализаторов и экстрагентов.

Апробация работы.

Результаты исследований докладывались на итоговых научных конференциях КНЦ РАН (1998 - 2002 гг.), научной сессии, посвященной памяти профессора И. М. Шермергорна (Казань, 1997), Симпозиуме по химии и применению фосфор-, кремний- и сераорганических соединений «Петербургские встречи - 98» (Санкт-Петербург, 1998), IX Международной конференции «Химия и технология каркасных соединений» (Волгоград, 2001), XX Международной Чугаевской конференции по координационной химии (Ростов-на-Дону, 2001), III Всероссийской конференции молодых ученых «Современные проблемы теоретической и экспериментальной химии» (Саратов, 2001), XIII Международной конференции по химии соединений фосфора и IV Международном симпозиуме по химии и применению фосфор, сера и кремнийорганических соединений "Петербургские встречи" (Санкт-Петербург, 2002), IV Научно-практической конференции молодых ученых и специалистов Республики Татарстан (Казань, 2001), Международной конференции «New approaches in Coordination and Organometallic Chemistry. Look from 21st century» (Нижний Новгород, 2002), II Международном симпозиуме «Molecular Design and Synthesis of Supramolecular Architectures» (Казань, 2002), молодежной конференции «Арбузовские встречи-2002» (Казань, 2002) и VI международной конференции «Механизмы каталитических реакций» (Москва, 2002).

Работа поддержана грантами РФФИ (№ 02-03-33146), INTAS (№ 00-00677) и BRNE (REC 007).

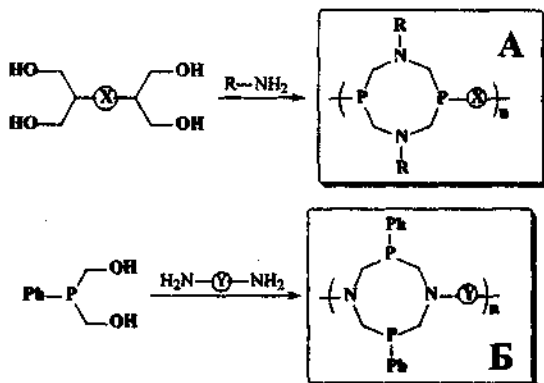
Публикации

По материалам диссертации опубликовано 14 работ, в том числе 4 статьи и тезисы 10 докладов на различных конференциях и симпозиумах.

Объем и структура работы. Диссертация изложена на 117 страницах машинописного текста, включая 4 таблицы, 12 рисунков и библиографию из 115 ссылок. Диссертация состоит из трех глав. Первая глава представляет собой обзор литературных данных по синтезу и свойствам макроциклических фосфинов и некоторых их производных. Во второй главе изложены результаты собственных исследований синтеза новых типов линейных олигомерных и макроциклических аминотилфосфинов, их пространственного строения и реакционной способности. Третья глава представляет собой экспериментальную часть. Диссертация имеет введение, выводы и список литературы.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В качестве исходных бифункциональных реагентов для синтеза линейных и макроциклических олигомеров с 1,5-диаза-3,7-дифосфациклооктановыми фрагментами были выбраны достаточно доступные *n*-ксилилендифосфин и ароматические диамины, не способные образовывать при соответствующих реакциях конденсации циклические структуры среднего размера (*n*-фенилендиамин, бензидин и диамины ряда 4,4'-диаминодифенилметана). При использовании таких реагентов возможно образование олигомеров двух структурных типов - А и Б соответственно - различающиеся строением элементарного звена.



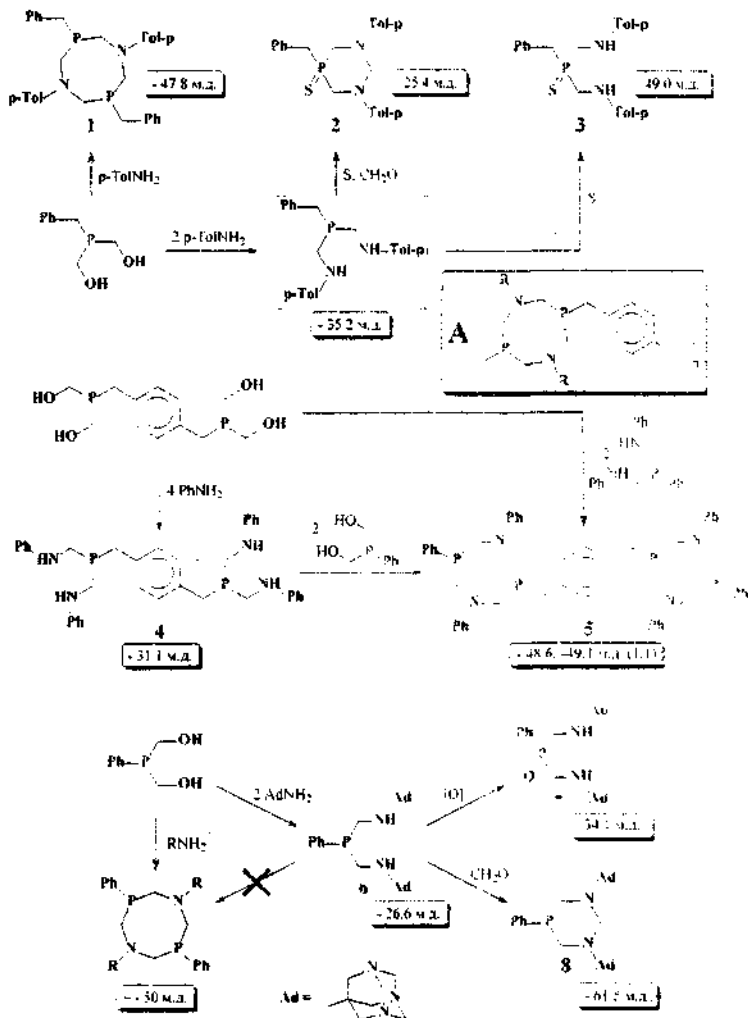
1. Синтез модельных соединений

Одним из методов установления структуры элементарного звена в молекуле полимера является сопоставление его характеристик с параметрами модельных мономерных соединений. Для аминотильных производных фосфинов наиболее удобным аналитическим критерием оказались химические сдвиги ядер атомов фосфора, которые для различных типов Р-фенилзамещенных соединений (1,3,5-диазафосфоринанов (~ -60...-70 м.л.), 1,5-диаза-3,7-дифосфациклооктанов (~ -40...-50 м.л.) и бис(аминометил)фосфинов (-30...-35 м.д.)) фиксируются в достаточно узких диапазонах значений.

В качестве модельных соединений для изучения олигомеров типа А были синтезированы различные виды не описанных ранее аминотильфосфинов (соединения 1 - 5) на основе бензилфосфина и *n*-ксилилендифосфина.

Моделями для исследования структуры олигомеров типа Б стали полученные ранее и хорошо изученные 1,5-ди-*R*-3,7-дифенил-1,5-Диаза-3,7-дифосфациклооктаны и их производные. Кроме того, были изучены реакции бис(оксиметил)фенилфосфина с 7-амино-1,3,5-триадамантаном, поскольку представлялось вероятным образование олигомерных аминотильфосфинов за счет раскрытия его аминальных фрагментов.

Однако реакции протекали с участием лишь первичной аминогруппы, приводя к аминотимильным производным 6-8. причем образования соответствующего 1,5-диаза-3,7-дифосфациклооктана не наблюдалось.

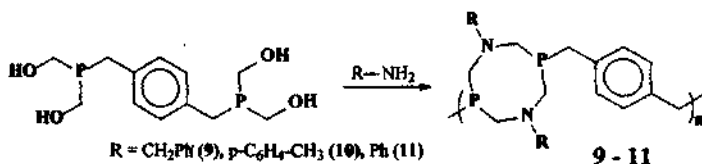


Замена заместителя при атоме фосфора не оказала существенного влияния на направление реакций. Кроме того, специфичность химических сдвигов иминометил-фосфинов на основе бензил- и α -ксилилендифосфина сохранялась, что могло быть использовано в дальнейшем для установления строения новых соединений.

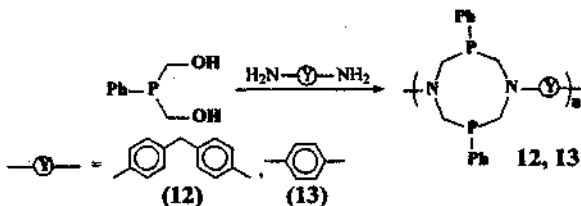
2. Линейные олигомеры 1,5-диаза-3,7-дифосфациклооктанов.

Высокая скорость и мягкие условия протекания реакций аминотилирования первичных фосфинов, а также хорошие выходы и устойчивость соединений создали предпосылки для синтеза полигетероциклических структур. Синтезы олигомеров проводились по стандартной методике, разработанной для получения 1,5-диаза-3,7-дифосфациклооктанов - в спиртах с длительным кипячением реакционной смеси, содержащей осадок олигомера, в течение нескольких часов.

Конденсацией бис[ди(гидро)ксиметил]-*n*-ксилилендифосфина с *n*-толуидином, анилином и бензиламином в соотношении 1:2 были получены олигомеры 9-11, состоящие из 1,5-диаза-3,7-дифосфациклооктановых звеньев, связанных между собой *n*-ксилиленовыми фрагментами через атомы фосфора.



Олигомеры другого типа - соединения 12 и 13 - с атомами азота в основной цепи - были получены из бис(гидроксиметил)фенилфосфина и 4,4'-диаминодифенилметана или *n*-фенилендиамина при кипячении исходных реагентов в мольном соотношении 2:1.



Все продукты поликонденсации 9-13 представляют собой аморфные тугоплавкие порошки с очень низкой растворимостью в обычных органических растворителях. Сходство их ИК и ЯМР ^{31}P спектров, содержащих несколько близкорасположенных сигналов в области $-45 + -56$ м.д., со спектрами соответствующих модельных 1,5-диаза-3,7-дифосфациклооктанов подтверждает структуру элементарного звена, включающего гетероциклический 1,5-диаза-3,7-дифосфациклооктановый фрагмент.

Данные термомеханического анализа (отсутствие температур стеклования для некоторых из полученных соединений), а также наличие в РОС спектрах олигомеров полос поглощения концевых функциональных (амино- или гидроксильных) групп косвенно указывает на невысокую степень их олигомеризации. По-видимому, это обуславливается низкой растворимостью олигомеров в спирте, способствующей досрочному выведению продуктов из сферы реакции.

Мы предположили, что в гомогенных условиях реакции должны образовываться соединения с более высокими молекулярными весами. С этой целью в качестве растворителя был выбран диметилформамид, в котором 1,5-диаза-3,7-дифосфациклооктаны растворимы наиболее хорошо. Действительно, синтез олигомера 13, проведенный в ДМФА, привел к продукту с большей термостабильностью, и вероятно, молекулярной массой.

3. 1,1',5,5'-бис(метиленил(п-фенилен))ди(3,7-дифенил-1,5-диаза-3,7-дифосфациклооктан).

Замена растворителя существенно повлияла на состав продуктов реакции бис(гидроксиметил)фенилфосфина с 4,4'-диаминодифенилметаном. При проведении реакции в ДМФА при 100 °С из реакционной смеси с высоким выходом (51%) были выделены кристаллы индивидуального соединения 15. Отсутствие полос колебаний концевых функциональных групп в ИК спектре 15, разрешенный спектр ЯМР ¹H, а также наличие лишь одного сигнала в его спектре ЯМР ³¹P с хим. сдвигом —52.59 м.д. позволили предположить, что образовался некий макроциклический олигомер, однако окончательно установить его структуру удалось лишь методом рентгеноструктурного анализа (рис. 1).

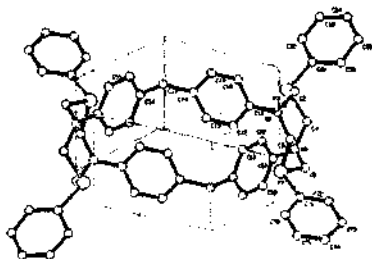


Рис. 1. Геометрия макроцикла 15

Соединение 15 явилось первым представителем нового типа каркасных макрогетероциклов - 1,1',5,5'-бис(арилено)-ди(1,5-диаза-3,7-дифосфациклооктанов).

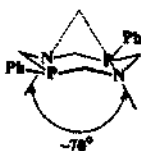
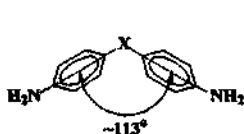
Высокий выход макроцикла при прямом синтезе из шести компонентов без использования темплата или условий высокого разбавления весьма необычен для ковалентно построенных соединений. Мы предположили, что преимущественное образование 15 представляет собой частный случай более общего явления - молекулярной самосборки или самоорганизации.

По данным PCA молекула 15 представляет собой центросимметричный макроцикл с большой внутренней полостью в форме шестигранной призмы, сравнимой по размерам с полостью каликс[4]резорцинаренов. Боковая поверхность макроциклической полости образована двумя парами п-фениленовых колец и парой 1,5-диаза-3,7-дифосфациклооктановых фрагментов.

4. Самопроизвольная макроциклизация при взаимодействии бис(гидроксиметил)органилфосфинов с диаминами ряда 4,4'-диаминодифенилметана.

Наряду с классическим определением самоорганизации как спонтанного образования стабильных надмолекулярных ассоциатов за счет невалентного связывания, этот термин в последние годы широко используется также в металлоорганической химии для описания спонтанного селективного образования макромолекулярных систем уже за счет значительно более прочных координационных связей.

На большом количестве примеров показано, что тип и симметрия макроциклического ассоциата определяется геометрией образующих его строительных блоков, причем решающее значение имеют величины образуемых ими поворотных углов. Если эти величины близки к 120° и 60° соответственно, образующийся ассоциат



имеет форму параллелограмма. В рассматриваемом случае геометрия угловых единиц определяется валентным углом мостикового атома углерода молекулы диамина и углом между двумя экзациклическими связями N-C(Ar) относи-

тельно 1,5-диаза-3,7-дифосфадиклооктанового фрагмента. При сочетании двух пар таких единиц должен образовываться макроцикл, имеющий форму усеченного ромба. Именно такая структура и наблюдается в кристаллах соединения 15.

Основным типом самоорганизации в координационной химии является термодинамическая самоорганизация, которая реализуется при условии, что существует равновесие между всеми продуктами и всеми исходными веществами на всех стадиях реакции. При этом, если один из продуцируемых термодинамически более стабилен относительно других, он будет доминирующим, несмотря на большое количество возможных структур. Для самокоррекции необходима лабильность образующихся связей в условиях процесса, что может реализоваться и для ковалентных соединений.

Известно, что различные типы аминометилфосфинов (1,3,5-диазафосфоринаны, 1,5-диаза-3,7-дифосфадиклооктаны и бис(аминометилфосфины)) могут взаимно переходить друг в друга при повышенной температуре и в присутствии амина - т. е. в тех же условиях, что использовались при синтезе 15.

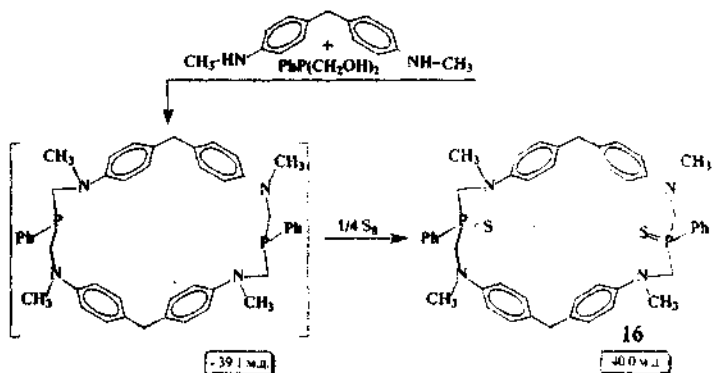
Таким образом, образующиеся аминометилфосфиновые фрагменты, несмотря на свой ковалентный характер, лабильны в условиях реакции, и это дает возможность для самокорректирования промежуточно образующихся продуктов и постепенного перехода их в наиболее стабильный, а термодинамически наиболее устойчивым типом аминометилфосфинов являются 1,5-диаза-3,7-дифосфадиклооктаны.

Представляло интерес оценить необходимость и достаточность факторов, ответственных за самопроизвольное образование макроцикла 15:

- соответствие геометрии исходных реагентов (геометрический фактор);
- лабильность фрагментов P-CH₂-N в условиях реакции;
- высокая термодинамическая стабильность диазидифосфациклооктановых фрагментов (термодинамический фактор).

Для оценки важности геометрического соответствия реагентов, используемых в реакции, их ряд был существенно расширен. Варьировалось как строение диамина, так и бис(гидроксиметил)фосфины.

Чтобы оценить важность включения в макроциклическую структуру восьми-членных гетероциклов вместо 4,4'-диаминодифенилметана в реакции конденсации было использовано его N,N'-диметилированное производное, что исключало образова-ние 1,5-диаза-3,7-дифосфациклооктановых фрагментов.



В реакционной смеси в этом случае по данным спектроскопии ЯМР³¹P также преобладал макроциклический продукт, выделить который в индивидуальном виде удалось только путем перевода в соответствующий дифосфиндисульфид 16. После очистки дробной кристаллизацией выход 16 составил лишь 3.5%. Таким образом, для реализации самосборки необходимо наличие структурных единиц N-C-P-C-N, но не обязательно их включение в гетероцикл. Образование 1,5-диаза-3,7-дифосфациклооктановых фрагментов необходимо, однако, для формирования трехмерной каркасной структуры и внутримолекулярной полости.

Оказалось, что при введении в реакцию диаминов несколько иной геометрии - бензидина и 3,3'-диаминодифенилметана - ее селективность исчезает, и преимущественного образования макроциклических димеров не наблюдается.

Напротив, при использовании в реакции с бис(гидроксиметил)органилфосфинами диаминов - аналогов диаминодифенилметана, без использования высокого разбавления, практически во всех случаях наблюдалась молекулярная самосборка - преимущественное образование макроциклических тетрафосфинов. относительное содержание

которых в реакционных смесях достигало 75 - 80%. В индивидуальном виде удалось выделить 1.Г.5,5'-бис(арилено)-ди(1.5-диаза-3.7-дифосфациклооктаны 17-23 (табл. 1).

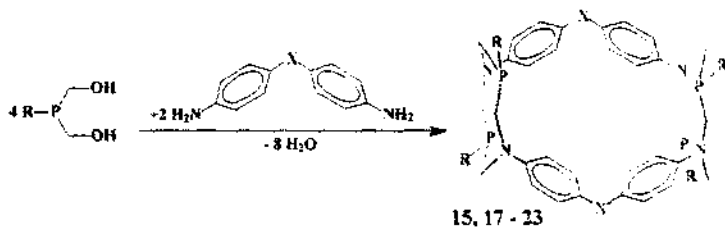


Таблица 1 ПРОДУКТЫ реакции бис(гидроксиметил)органилфосфинов с диаминами ряда 4.4'-диаминодифенилметана

		<u>ЗАМЕСТИТЕЛЬ ПРИ АТОМЕ ФОСФОРА</u>			
МОСТИКОВАЯ ГРУППА В ДИАМИННОМ ФРАГМЕНТЕ		Ph	CH ₂ Ph	Mes	Type
	CH ₂	15 -52.59	19 -51.75	c/o -42.06	23 -45.04
	S	17 -50.49	20 -46.27	21 -41.46	24 -44.45
	SO ₂	18 -47.75	—	22 (—)	— -57.70
	O	c/o -51.51	—	c/o -44.71	c/o -46.71
	C=O	c/o -47.28	c/o -42.82	—	—
	C(CF ₃) ₂	c/o -46.6	—	—	—

- c/o - образовывалась смесь олигомеров, из которой целевой продукт не удалось выделить в индивидуальном виде;
- * - наблюдается образование ациклических продуктов;
- ** - происходит диссоциация исходного фосфина.
- Во второй строке указан химический сдвиг продукта, преобладающего в реакционной смеси.

Все полученные соединения оказались изоструктурны макроциклу 15 и имеют сходные спектральные характеристики. Некоторые их свойства приведены в таблице 2. В их масс-спектрах наряду с пиками масс-ионов во многих случаях наблюдаются пики соответствующих моно-, ди-, три- и тетраоксидов вследствие окисления в условиях

съемки спектров. В ЯМР³¹P всех макроциклов, кроме чрезвычайно низкорастворимого соединения 22, наблюдается по одному узкому сигналу в области, характеристичной для соответствующих 1,5-диаза-3,7-дифосфациклооктанов; спектры ЯМР ¹H также свидетельствуют о симметричном строении соединений 15 - 23 в растворах.

Таблица 2. Характеристики макроциклических фосфинов 15, 17 - 23.

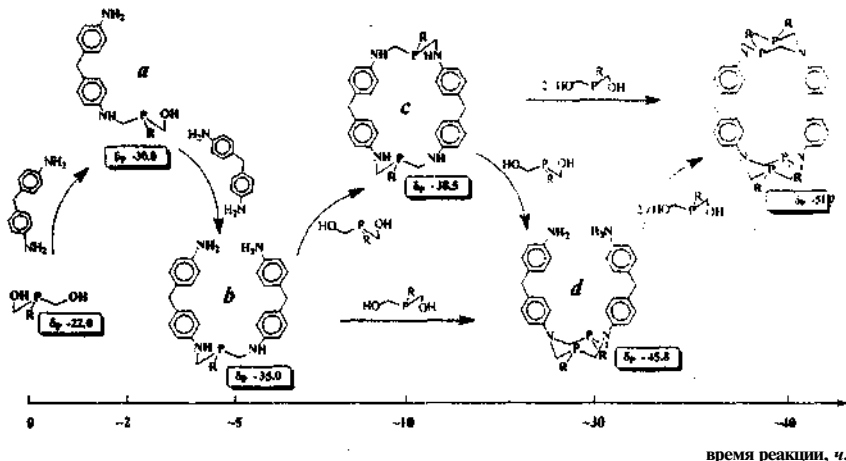
№	R	X	%	T. пл., °C	δ _P , м.д.	MS, m/z (I _{rel.} , %)
15	Ph	CH ₂	51	210	-52.59	932 (100, [M] ⁺) ^z
17	Ph	S	41	220 - 222	-50.49	968 (100, [M] ⁺) ^a
18	Ph	SO ₂	21	254 - 257	-47.75	1032 (100, [M] ⁺) ^b
19	Bn	CH ₂	21	189	-51.75	988 (30, [M] ⁺) ^b
20	Bn	S	21	200	-46.27	1041 (64, [M+O+H] ⁺) ^b
21	Mes	S	60	220	-41.49	1136 (100, [M] ⁺) ^a
22	Mes	SO ₂	76	250 - 253	—	1223 (13, [M] ⁺ +Na) ^b
23	Tipp	CH ₂	37	220	-45.09	1503 (100, [M+4O+H] ⁺) ^b

• Tipp = 2,4,6-(i-Pr)₃C₆H₂

• ^a метод ББА (FAB)

• ^b метод MALDI-TQF

Контроль за ходом реакций проводился по спектрам ЯМР³¹P.



Наличие модельных соединений для различных типов аминотетильных производных фосфинов позволили провести анализ динамических изменений в спектрах реакционных смесей и предположить основные интермедиаты процесса

макроциклизации. По-видимому, реакции протекают через образование макрохелатных и циклических интермедиатов (типа b и c соответственно), постепенно переходящих в наиболее термодинамически стабильные продукты исчерпывающего аминометилирования - 1,1',5,5'-бис(арилено)-ди(1,5-диаза-3,7-дифосфациклооктаны).

Таким образом, взаимодействие бис(оксиметил)органилфосфинов с диаминами ряда 4,4'-диаминодифенилметана может рассматриваться как общий и эффективный метод синтеза нового класса каркасных макрогетероциклических тетрафосфинов - 1,1',5,5'-бис(арилено)-ди(1,5-диаза-3,7-дифосфациклооктанов).

6. Особенности пространственного строения макропиклических каркасных аминометилфосфинов.

Структура трех новых макроциклов была исследована методом РСА (рис. 1 - 3). Молекулярная геометрия этих соединений очень близка - все они представляют собой centrosymmetricные димеры. Гетероциклические фрагменты находятся в конформации «кресло-кресло» с экваториально ориентированными заместителями при атомах фосфора, что обуславливает направленность всех четырех НЭП фосфора внутрь полости макроцикла.

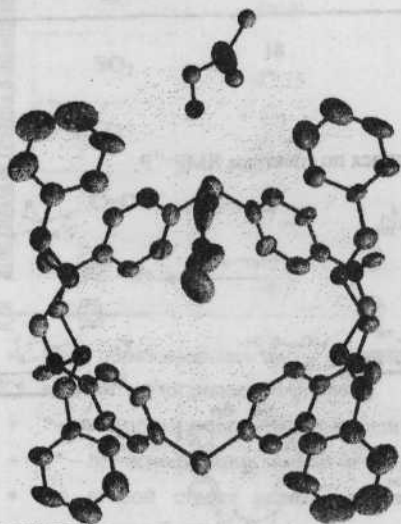


Рис 2. Геометрия макроцикла 20



Рис 3. Геометрия макроцикла 21

Аналогичная картина, по данным ЯМР ^1H спектроскопии, имеет место и в растворах соединений 15 и 17 - 21 в ДМФА и ДМСО (растворимость макроцикла 22 недостаточна для регистрации ЯМР-спектров, а спектры соединения 23 в CDCl_3 и C_6D_6 имеют частично вырожденный характер). Метиленовые группы диазидифосфацикло-

октановых фрагментов макроциклов являются эквивалентными, и вид юс сигналов представляет типичную для диазидифосфациклооктанов систему (AB)²X. Для соединений 15 - 21 они представляют собой два дублета дублетов с КССВ $^1\text{J}_{\text{NH}}$ 13.6 - 15.6 Гц, $^2\text{J}_{\text{PH}}$ 7.8 - 13.8 Гц для экваториальных протонов и 3.5 - 4.7 Гц для аксиальных. Значения $^3\text{J}_{\text{PH}}$, стереоспецифичные для этого типа гетероциклов, свидетельствуют о том, что двугранные углы НЭП-Р-С-Н для аксиальных и экваториальных протонов близки к 180° и 40° соответственно, что отвечает преимущественно экваториальной ориентации всех заместителей при атомах фосфора в конформации цикла «кресло-кресло».

Интересной особенностью кристаллической структуры этих соединений является наличие в кристаллах четырех сольватных молекул ДМФА, приходящихся на одну молекулу макроцикла (рис. 4). Две из них частично погружены своими метильными группами внутрь полости с обеих ее сторон.

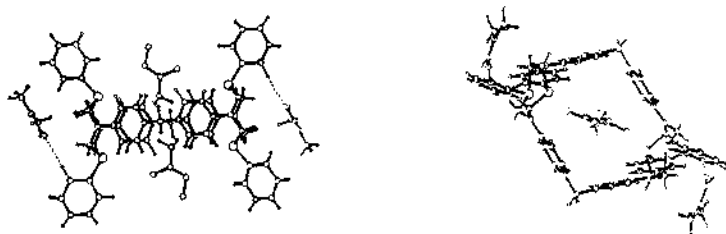


Рис 4. Взаимное расположение молекул макроцикла 15 и ДМФА

В кристаллах соединений 15 и 20 реализуется слоевая надмолекулярная структура с чередованием слоев, содержащих макроциклы и сольватные молекулы (рис. 5); в кристаллах 21 - другой тип надмолекулярной структуры, цилиндрическая.

Возможно, тип кристаллической надмолекулярной структуры этих соединений обуславливается упаковкой гидрофобных заместителей при атомах фосфора.

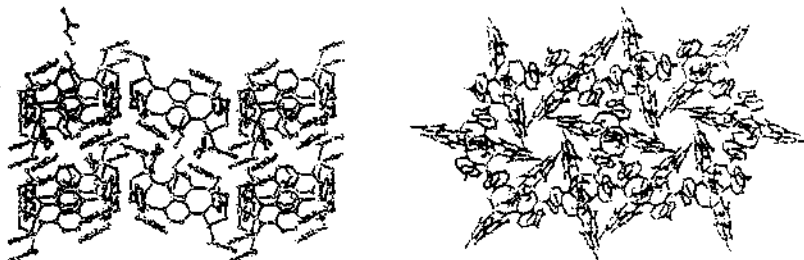


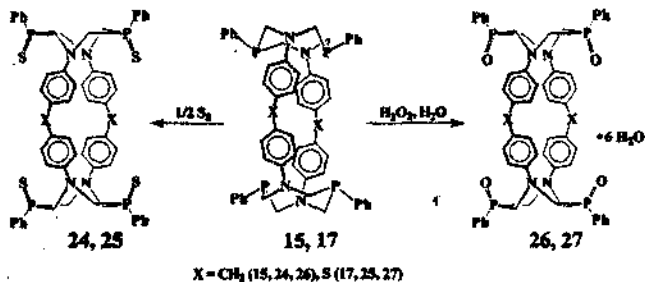
Рис. 5. Надмолекулярная структура в кристаллах макроциклов
20 (слева) и 21 (справа)

Изоструктурность и конформационная однородность исследованных 1,1',5,5'-бис(арилено)-ди(1,5-диаза-3,7-дифосфациклооктанов) как в кристаллической фазе и в растворе, вероятно, объясняется тем, что замыкание макроциклов в данной конформации практически не приводит к внутримолекулярному напряжению, что является одним из факторов, определяющих термодинамическую предпочтительность их **образования**.

7. Реакционная способность макроциклических каркасных амннометил-Фосфинов.

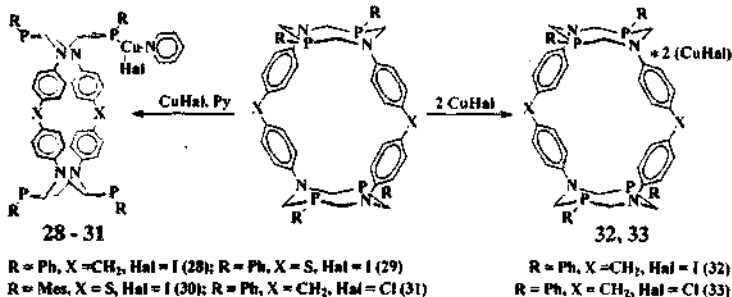
Представляло интерес выяснить, насколько могла измениться реакционная способность гетероциклических фосфиновых фрагментов макроциклических тетрафосфинов 15, 17 - 21 по сравнению с их моноциклическими аналогами - 1,5-диаза-3,7-дифосфациклооктанами.

При окислении водной перекисью водорода и присоединении серы макроциклы 15, 17 образуют соответствующие тетраоксиды и тетрасульфиды 24 - 27, т. е. проявляют свойства, типичные для третичных фосфитов, а их макроциклическое строение не препятствует образованию производных с четырьмя тетракоординированными атомами фосфора.



Новый класс макроциклических фосфинов представляет интерес в первую очередь с точки зрения координационной химии. Учитывая довольно низкую растворимость первых представителей нового класса каркасных макроциклических тетрафосфинов, наиболее удобными объектами для исследования комплексообразующей способности 1,1',5,5'-бис(арилено)-ди(1,5-диаза-3,7-дифосфациклооктанов) оказались производные меди (I) и (II).

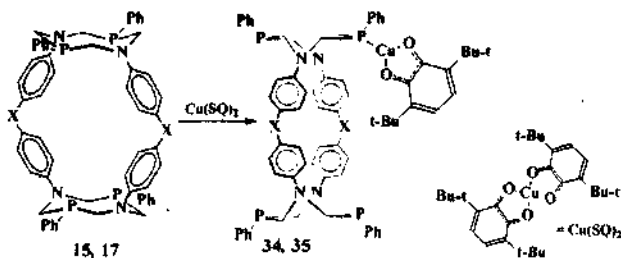
При взаимодействии макроциклических лигандов с галогенидами меди (I) в присутствии пиридина образуются комплексы состава металл:лиганд 1:1 даже в избытке неорганической соли. В отсутствие пиридина образуются комплексы состава металл:лиганд 2:1.



Масс-спектры комплексов 28, 31 и 32, полученные методами мягкой ионизации, свидетельствуют об их мономерном характере. В спектрах ЯМР ^{31}P соединений 28 - 30 и 32 регистрируется только один узкий сигнал в области -27.52 ... -29.94 м.д. Поскольку координация иона меди в комплексах 28 - 30 одновременно четырьмя атомами фосфора невозможна в силу стерических причин, такая картина обусловлена, по-видимому, быстрой миграцией иона металла по всем донорным центрам макроцикла. В растворах хлоридных комплексов 31 и 33 наблюдается медленная необратимая диссоциация с выделением свободного лиганда.

Прояснить картину координации иона меди могли парамагнитные производные меди. Известно, что ЭПР спектры медных комплексов очень чувствительны как к электронным свойствам лиганда, так и к типу координации центрального иона.

Нами были получены комплексы 34, 35, содержащие парамагнитный *o*-бензосемихиноновый фрагмент у атома меди и имеющие состав металл-лиганд 1:1. Вид их ЭПР-спектров и их параметры, в особенности величины $A_j(^{63}Cu)$ (0.500 мТл), $A_j(^{65}Cu)$ (0.528-0.533 мТл) и $A_j(^{31}P)$ (0.604 - 0.605 мТл), пониженные по сравнению со значениями, характерными для хелатных комплексов обычных 1,5-диаза-3,7-дифосфациклооктанов с (*o*-бензосемихинонато)медью (I), в которых ион меди имеет тетраэдрическую координацию, указывают на образование комплексов *o*-трехкоординированным плоско-тригональным ионом металла, координированным лишь с одним атомом фосфора.



Подобная структура представляется наиболее вероятной и для пиридин-содержащих комплексов макроциклов с галогенидами меди 28-31.

Полученные результаты показали, что включение 1,5-диаза-3,7-дифосфациклооктановых фрагментов в каркасную макроциклическую структуру существенно изменяет их комплексообразующую способность и препятствует образованию хелатных комплексов, которые являются типичными для изолированных диазадифосфациклооктанов.

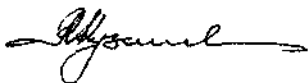
ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

- Установлено, что взаимодействие бис(ди(гидроксиметил))-п-ксилилендифосфина с первичными аминами или первичных ароматических диаминов с пространственно разделенными функциональными группами с бис(оксиметил)органилфосфинами приводит к образованию смесей олигомеров, в которых повторяющиеся 1,5-диаза-3,7-дифосфациклооктановые звенья связаны между собой через атомы фосфора или азота соответственно.
- Найдено, что взаимодействие бис(оксиметил)органилфосфинов с диаминами, содержащими два п-аминофениленовых фрагмента, связанных одноатомным мостиком, приводит к преимущественному образованию макроциклических димеров. Селективное образование макроциклов по принципу молекулярной самосборки предопределяется их относительной термодинамической стабильностью и геометрическим соответствием бис(аминометил)фосфинового и ди(п-фенилено)метанового (или гетероаналогичного) фрагментов.
- Разработан общий метод синтеза нового класса каркасных азотсодержащих макроциклических тетрафосфинов - 1,1',5,5'-бис(арилено)-ди(1,5-диаза-3,7-дифосфациклооктанов) — на основе самопроизвольной макроциклизации при взаимодействии бис(гидроксиметил)органилфосфинов с диаминами ряда 4,4'-диаминодифенилметана.
- Установлено, что как в кристаллическом состоянии, так и в растворах 1,1',5,5'-бис(арилено)-ди(1,5-диаза-3,7-дифосфациклооктака) изоструктурны и представляют собой центросимметричные макроциклы с призматической внутренней полостью, боковая поверхность которой образована двумя гетероциклическими и четырьмя фениленовыми фрагментами.
- Установлено, что атомы фосфора, включенные в каркасную макроциклическую структуру, сохраняют типичную для третичных фосфинов способность к переходу в тетраординированное состояние, тогда как комплексообразующие свойства 1,5-диаза-3,7-дифосфациклооктановых единиц, встроенных в жесткий каркас, существенно отличаются от свойств моноциклических 1,5-диаза-3,7-дифосфациклооктанов. С производными меди (I) макроциклические тетрафосфины дают не хелатные тетраэдрические комплексы, а комплексы с гоюскотригональной координацией иона металла, выступая при этом как моно- или бидентатные мостиковые лиганды.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ ИЗЛОЖЕНО В СЛЕДУЮЩИХ РАБОТАХ:

1. Р. М. Кузнецов, Г. В. Коробова, Э. Р. Мустакимов, С. Н. Игчатьева, А. С. Балуева, Г. Н. Никонов. Синтез аминоктилфосфинов с 1,3,5-триазадамантановыми заместителями. Научная сессия, посвященная памяти профессора И. М. Шермергорна. Казань. 1997. Тез. докл. С. 12.
2. Р. М. Кузнецов, Э. И. Мусина, А. С. Балуева, Г. Н. Никонов. Синтез длинно-цепочечных соединений с фрагментом Р-С-N. Симпозиум по химии и применению фосфор-, кремний- и сераорганических соединений «Петербургские встречи – 98». Санкт-Петербург, 1998. Тез. докл. С. 171.
3. Э. И. Мусина, Р. М. Кузнецов, Э. Ф. Губанов, Э. Ф. Губанов, А. С. Балуева, Г. Н. Никонов. Два пути синтеза поли(диазадифосфациклооктанов). Ж. Общ. Химии 69 (1999) с. 928 – 933.
4. A. S. Balueva, R. M. Kuznetsov, I. A. Litvinov, A. T. Gubaidullin, G. N. Nikonov. Cyclo-bis{1-[p-(p-phenylenomethyl)phenyl]-3,7-diphenyl-1,5,3,7-diazadiphosphacyclo-octane} as the first representative of a new type of nitrogen-containing macroheterocyclic phosphines. Mendeleev Commun. (2000) p. 120 – 121.
5. Р. М. Кузнецов, А. С. Балуева, Т. М. Серова, Г. Н. Никонов. Синтез аминоктилфосфинов с триазадамантановыми фрагментами. IX Международная конференция «Химия и технология каркасных соединений». Волгоград, 2001. Тез. докл. С. 121 – 122.
6. Р. М. Кузнецов, А. С. Балуева, Т. М. Серова, Г. Н. Никонов. Синтез аминоктилфосфинов с триазадамантановыми фрагментами. Ж. Общ. Химии 71 (2001) С. 952 – 961.
7. Р. М. Кузнецов, А. С. Балуева, А. А. Карасик, О. Г. Сиялашин. Комплексы цикло-бис(1-арилено-1,5-диаза-3,7-дифосфациклооктанов) с подвидом меди (II). XX Международная Чугаевская конференция по координационной химии. Ростов-на-Дону, 2001. Тез. докл. С. 132 – 133.
8. Р. М. Кузнецов, А. С. Балуева, И. А. Литвинов, А. Т. Губайдуллин, А. А. Карасик, Г. Н. Никонов, О. Г. Сиялашин, Е.-М. Хей-Хокинс, П. Ленике. Новые макроциклические аминоктилфосфины. III Всероссийская конференция молодых ученых «Современные проблемы теоретической и экспериментальной химии». Саратов, 2001 Тез. докл. С. 118.
9. Кузнецов Р.М., Балуева А.С., Карасик А.А., Литвинов И.А., Губайдуллин А.Т., Сиялашин, О.Г., Хей-Хокинс Е.-М., Ленике П. Самопроизвольное образование макроциклов при реакциях бис(гидроксиметил)органифосфинов с 4,4'-диаминодифенилметаном и его гетероаналогами. XIII Международная конференция по химии соединений фосфора. IV Международный симпозиум по химии и применению фосфор, сера и кремнийорганических соединений "Петербургские встречи". Санкт-Петербург, 2002. Тез. докл. С. 244.
10. Р. М. Кузнецов. Синтез макроциклических аминоктилфосфинов – нового класса полидентатных лигандов. IV Научно-практическая конференция молодых ученых и специалистов Республики Татарстан. Казань. 2001. Тез. докл. С. 53.
11. O. G. Sinyashin, R. M. Kuznetsov, A. S. Balueva, A. A. Karasik, I. A. Litvinov, A. T. Gubaidullin, A. V. Krashilina, V. K. Cherkasov, G. A. Abakumov, P. Lönnecke, E. Hey-Hawkins. Synthesis, structure and complexation of new macroheterocyclic phosphines. «New approaches in Coordination and Organometallic Chemistry. Look from 21st century». Nizhny Novgorod, 2002. Abstr. of paper. P. 170.

12. Р. М. Кузнецов, А. С. Балуева, И. А. Литвинов, А. Т. Губайдуллин, Г. Н. Никонов, А. А. Карасик, О. Г. Синяшин. Синтез новых макроциклических аминометилфосфинов на основе 4,4'-диаминодифенилметана и его производных. Изв. АН. Сер. хим. (2002) с. 142-147.
13. R. M. Kuznetsov, A. S. Balueva, A. A. Karasik, I. A. Litvinov, A. T. Gubaidullin, P. Lonnicke, E. Hey-Hawkins, O. G. Sinyashin. 1,1',5,5'-Bis(aryleno)di(1,5,3,7-diazadiphosphacyclooctanes) - a new type of cage macroheterocyclic phosphines. II International Symposium «Molecular Design and Synthesis of Supramolecular Architectures» Kazan, 2002. Abstr. of paper. P. 46.
14. A. A. Karasik, R. N. Naumov, A. S. Baiueva, R. M. Kuznetsov, O. G. Sinyashin, G. P. Belov, H. V. Novikova, V. K. Cherkasov, E. Hew-Hawkins. Novel Hybrid ligands with a 1,5-diaza-3,7-diphosphacyclooctane ring. VI Conference «Mechanisms of Catalytic Reactions». Moscow, 2002. Abstr. of paper. P 136 - 137.



Издательство «Экоцентр»

Без объявл. - 2003

Лицензия Минпечати РТ № 0307 от 8.06.2000

Бумага офсет № 1. Формат 60*84 1/16. Печать RISO.

Объем 1,25 п.л. Тираж 100 экз. Заказ АР-5.

Отпечатано с готового оригинал-макета
на полиграфическом участке
издательства «Экоцентр».
г. Казань, ул. К. Маркса. 70.